

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-333694

(43)公開日 平成4年(1992)11月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/34				
B 0 1 F 17/52		6345-4G		
C 0 8 L 25/08	L E F	9166-4J		
		7199-3B	D 2 1 H 3/38	
		7199-3B		1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数7(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-128646

(22)出願日 平成3年(1991)4月30日

(71)出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72)発明者 新池 仁志

京都市西京区榎原江ノ本町11番地

(72)発明者 桜庭 紀子

滋賀県大津市一里山2丁目9番16号

(54)【発明の名称】 ロジン系エマルジョンサイズ剤用乳化分散剤及びサイズ剤

(57)【要約】

【目的】 ロジン系物質の乳化分散時に、極めて優れた乳化性、分散安定性を示す低泡性の乳化分散剤及び得られた分散液が低粘度で硬水安定性に優れ、広いpH領域で卓越したサイズ効果を発現するエマルジョンサイズ剤の提供。

【構成】 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを必須の連鎖移動剤とし、(メタ)アクリル酸エステル系及び/又はスチレン系単量体と、アミノ基/又はアンモニウム基含有単量体との共重合体及び/又はその塩からなる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン (a) を必須の連鎖移動剤とし、(メタ) アクリル酸エステル系及び／又はスチレン系単量体 (b) と、アミノ基及び／又はアンモニウム基含有単量体 (塩) (c) との共重合体及び／又はその塩からなることを特徴とするロジン系エマルジョンサイズ剤用乳化分散剤。

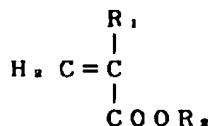
【請求項2】 連鎖移動剤 (a) の量が単量体 (b) と単量体 (c) の合計重量に対し0.01～20重量%、単量体 (b) の量が10～95重量%、単量体 (c) の量が5～90重量%である共重合体で、かつその平均分子量が、1,000～300,000である共重合体及び／又はその塩からなる請求項1記載の乳化分散剤。

【請求項3】 共重合体を構成する単量体として、更にビニルピリジン系、アミノスチレン系、アルキルアミノスチレン系、ビニルエステル系、ニトリル系、モノカルボン酸系、ジカルボン酸系、ジカルボン酸モノエステル系、スルホン酸系、硫酸エステル系、アミド系、ヒドロキシアルキル系及びポリオキシアルキレン系単量体からなる群から選ばれる1種類以上の単量体 (d) を含む請求項1記載の乳化分散剤。

【請求項4】 連鎖移動剤 (a) の量が、単量体 (b)、単量体 (c) 及び単量体 (d) の合計重量に対し0.01～20重量%、単量体 (b) の量が10～95重量%、単量体 (c) の量が5～90重量%、単量体 (d) の量が1～40重量%である共重合体で、かつその平均分子量が1,000～300,000である共重合体及び／又はその塩からなる請求項3記載の乳化分散剤。

【請求項5】 単量体 (b) の(メタ) アクリル酸エステル系単量体が、下記一般式化1で、

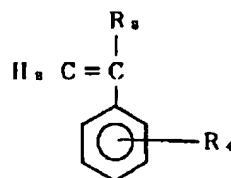
【化1】



2

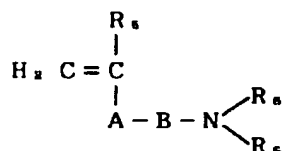
単量体 (b) のスチレン系単量体が、下記一般式化2で、

【化2】

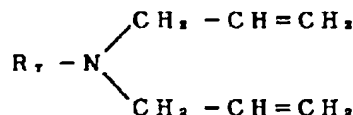


10 単量体 (c) のアミノ基含有単量体が、下記一般式化3及び／又は化4で、

【化3】

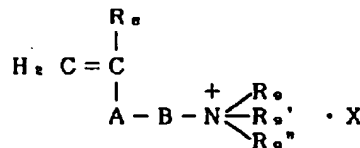


【化4】

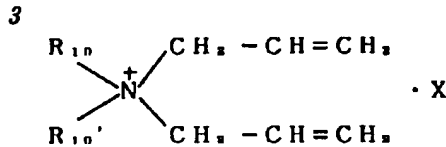


更に単量体 (c) のアンモニウム基含有単量体が、下記一般式化5及び／又は化6で、

【化5】



【化6】



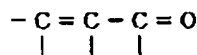
(式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素又はメチル基を、R<sub>5</sub>は炭素原子数1～2個のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、又はアラルケニル基を、R<sub>6</sub>は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基又はtert-ブチル基を、R<sub>6</sub>、R<sub>6</sub>'、R<sub>6</sub>''は水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基又はグリシジル基を、R<sub>6</sub>、R<sub>6</sub>'、R<sub>6</sub>''、R<sub>10</sub>、R<sub>10</sub>'はメチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基又はグリシジル基を、Aは-CO-O-又は-CO-NH-を、Bは-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-又は-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-を、Xは塩を形成するアニオンを示す。)

*dihydroxypropyl group*

表される単量体(塩)からなる群から選ばれた1種類以上の単量体(塩)である請求項1～4記載の乳化分散剤。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の分散剤と、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンならびにこれらの水素添加物、不均化物、重合物、アルデヒド変性物、アルコール変性物及びアミン変性物中から選ばれた1種類以上のロジン(e)と、下記化7で表される基

【化7】



を含有する酸性化合物と上記(e)との付加化合物(f)からなる群から選ばれたロジン系物質と、水とからなることを特徴とする製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤。

【請求項7】 ロジン系物質の量が1～70重量%、請求項1～5項のいずれかに記載の分散剤の量が0.2～30重量%、水の量が30～99重量%である請求項6記載のサイズ剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ロジン系エマルジョンサイズ剤用乳化分散剤、及びこの乳化分散剤を用いた製紙用サイズ剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤では、ロジン系物質の乳化分散剤として、鹼化ロジン、アニオン系界面活性剤、カゼイン等を用いている。しかしながら、鹼化ロジンやアニオン系界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステ

20 ル塩(特開昭60-133052号)、ポリオキシエチレンジステレン化フェニルエーテルスルホコハク酸エステル塩(特公昭59-48064号)等を使用したロジン系エマルジョンサイズ剤の場合、抄紙工程における発泡性のため作業性を悪化させ、サイズ効果の低下を招く原因となっている。また、天然物より抽出されたカゼインを分散剤とした場合、抄紙工程での発泡性自体は改善されるものの、細かい粒子のエマルジョンが得られないため、サイズ性が不充分であり、また腐敗等による経時安定性に問題がある。

30 【0003】 この他、アニオン性の合成高分子型乳化分散剤が提案されている(特公平2-53555号、同平1-189343号、同平1-203031号、同平1-203032号、同平2-33393号)が、これらはロジン系物質の乳化分散剤としての性能が不充分であり、製造されたエマルジョンは粒子が粗く、その安定性自体に大きな問題が残る。さらに、機械的剪断力を受けた際の安定性や硬水希釈時の安定性、及び抄紙工程における発泡性によるサイズ効果の低下など、多くの欠点がある。

40 【0004】 また近年、環境保護面から抄紙系の白水のクローズド化や木材資源の有効利用の見地から、古紙のリサイクル化を進める必要性が高まってきているが、古紙中には炭酸カルシウムが含まれるため、サイジング時に多量の硫酸バン土を必要とし、この結果白水中の硬度の増加を招きサイズ効果の低下を引き起こすという問題がある。硫酸バン土の添加量を減らし、よりpH領域(中性～弱アルカリ性)にて抄紙を行う目的で、カチオン系の合成高分子型乳化分散剤(特開昭63-120198号他)が提案されている。しかしこれらは乳化力、分散力が不充分であり、得られたロジン系エマルジョン

の粒子が粗く、貯蔵等に問題があり、実質上エマルジョンサイズ剤として使用することは不可能である。更にサイズ効果が低く、特に中性～弱アルカリ性領域ではほとんど効果がないため、カチオン系によるメリットが全く発揮されていない。またアニオン性ロジン系エマルジョンにカチオン性物質を混合しカチオン性エマルジョン(サイズ剤)に変換する方法等(特開平2-293492号、同平3-893号他)も提案されているが、最初にアニオン系乳化分散剤にてアニオン性エマルジョンを製造し、次にカチオン系分散剤等を添加してカチオン性ロジンエマルジョンを得るという二段階の製造となるため、カチオン系乳化分散剤で直接カチオン性ロジンエマルジョンを製造する方法と比較して工程が長く、煩雑となりしかも2種類以上の添加剤(乳化分散剤)を必要とすることからコストアップは避けられず、その上エマルジョン粒子が粗いため安定性が悪くサイズ効果も不十分である。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上の実情に鑑み、本発明はロジン系物質の乳化分散時、エマルジョン粒子が極めて微細で優れた分散安定性、機械安定性及び貯蔵安定性を示し、しかも分散液が低粘度で取り扱い易く、加えて硬水希釈時の分散安定性に優れ、抄紙工程における泡立ちが低く、酸性から弱アルカリ性にかけての広範囲のpH領域において従来のロジン系エマルジョンサイズ剤に卓越するサイズ効果を発現しうる新規なロジン系エマルジョンサイズ剤用乳化分散剤及び製紙用ロジン系エマルジョンサイズ剤を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】(1) 概要

以上の課題を達成するため、本発明に係るロジン系エマルジョンサイズ剤用乳化分散剤は、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(a)を必須の連鎖移動剤とし、(メタ)アクリル酸エステル系及び/又はスチレン系単量体(b)と、アミノ基及び/又はアンモニウム基含有単量体(塩)(c)との共重合体及び/又はその塩からなることを特徴とする。以下、発明の構成に関連する主要な事項につき項分けして記述する。

#### 【0007】(2) 連鎖移動剤(a)

本発明における連鎖移動剤(a)である2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンをビニルエステル系単量体を重合する際の連鎖移動剤として使用することにより(共)重合体の分子量制御が可能であることは公知である(特公昭56-45490号、特開昭58-217511及び同昭59-81322号)。しかるに研究の結果、上記化合物(a)を共重合体(乳化分散剤)の分子量制御に使用することにより、チオール、ハロゲン化炭化水素、アミン、ニトロ化合物、アルコール、スルフィド、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド等、他の連鎖移動剤を使用した場合と比較して、該共重合体を用

いてロジン系物質を乳化、分散させた場合、分散体粒子の極めて微細なエマルジョン製造が可能となり、分散安定性が非常に良好で、経時的な沈降物や凝集物の殆どない優れたエマルジョンサイズ剤を創製できることが見出された。かくして得られたエマルジョンは、粘度が低いため取扱いが容易であると共に、硬水希釈時の分散安定性に優れ、抄紙工程における発泡性が低く、かつ酸性から弱アルカリ性にかけての広範囲のpH領域において有効であるなど、従来のサイズ剤にない卓越したサイズ効果をもつロジン系エマルジョンサイズ剤である。

【0008】2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(a)の合成時には、副生物として2, 4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテンや1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインダン等を副生することが多いが、これらの副生物に連鎖移動剤としての効果があるので、(a)はこれらの副生物との混合物であってもよい。

【0009】本発明中の共重合体(乳化分散剤)の合成に際しては、(a)以外の連鎖移動剤を併用することも可能である。(a)以外の連鎖移動剤として、例えば、メタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、オクタンチオール、ドデカンチオール、ペンゼンチオール、トルエンチオール、 $\alpha$ -ナフタレンチオール、 $\beta$ -ナフタレンチオール、メルカプトメタノール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、チオグリコール酸又はこのメチル、エチル、プロピル、ブチル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、ベンジル、メトキシエチル、メトキシブチルエステル、 $\beta$ -チオプロピオン酸又はこのメチル、エチル、プロピル、ブチル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、ベンジル、メトキシエチル、メトキシブチルエステル、トリメチロールプロパントリス- $\beta$ -チオプロピオネートなどのメルカプトタン類、四塩化炭素、四臭化炭素、プロモトリクロロエタン、プロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジエチルアニリンなどのアミン類、 $m$ -ジニトロベンゼンなどのニトロ化合物、 $sec$ -ブチルアルコールなどのアルコール類、アルデヒド類、スルフィド類、スルホキシド類、スルホン類その他、次亜リン酸塩、クメン、アントラセン、アリル化合物、ジイソブチレン、テルピノレン、 $\beta$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、1, 4-シクロヘキサジエン、2-メチル-1, 4-シクロヘキサジエンなどを挙げることができる。

【0010】前記の連鎖移動剤は、乳化分散性能、サイズ剤としての効果等を阻害しない程度の量で併用可能である。

#### 【0011】(3) 単量体成分(b)

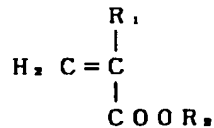
本発明に係る共重合体(乳化分散剤)を構成する単量体

7

8

において、単量体 (b) の (メタ) アクリル酸エステル  
系単量体は、下記一般式 8

\* 【0012】  
\* 【化8】



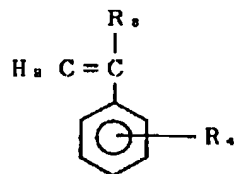
(式中  $R_1$  は水素又はメチル基を、 $R_2$  は炭素原子数 1~22 個のアルキル基、  
アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキ  
ル基又はアラルケニル基を示す。)

【0013】で表わされる単量体からなる群から選ばれ  
る 1 種類以上の単量体であり、例えば、(メタ) アクリ  
ル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アク  
リル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、  
(メタ) アクリル酸 *sec*-ブチル、(メタ) アクリル  
酸 *tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *n*-オクチ  
ル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)  
アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メ  
タ) アクリル酸ヘキサデシル、(メタ) アクリル酸オク  
タデシル、(メタ) アクリル酸オクタデセニル、(メ  
タ) アクリル酸イコシル、(メタ) アクリル酸ドコシ※

※ル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アク  
リル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル等  
が挙げられる。特に、(メタ) アクリル酸のメチル、エ  
チル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、2-  
エチルヘキシル、シクロヘキシル又はベンジルエステル  
が好ましい。

【0014】単量体 (b) のスチレン系単量体は、下記  
一般式 9

【0015】  
【化9】



(式中  $R_3$  は水素又はメチル基を、 $R_4$  は水素、メチル基、エチル基、イソプロ  
ピル基又は *tert*-ブチル基を示す。又  $R_4$  はフェニル基の 2~6 位のいずれ  
の位置にあっても良い)

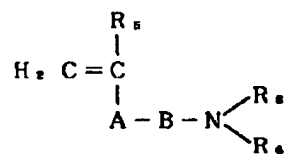
【0016】で表わされる単量体からなる群から選ばれ  
た 1 種類以上の単量体であり、例えば、スチレン、 $\alpha$ -  
メチルスチレン、*o*-, *m*-, *p*-メチルスチレン、*o*-  
-, *m*-, *p*-エチルスチレン、*o*-, *m*-, *p*-イソ  
プロピルスチレン、*o*-, *m*-, *p*-*tert*-ブチル  
スチレン、等があげられ、特にスチレン、 $\alpha$ -メチルス  
チレン、*m*-, *p*-メチルスチレンが好ましい。なお、  
単量体 (b) は (メタ) アクリル酸エステル系単独、又  
はスチレン系単独であってもよく、また、両者併用であ  
ってもよい。

【0017】(4) 単量体成分 (c)

本発明に係る共重合体 (乳化分散剤) を構成する単量体  
において、単量体 (c) のアミノ基含有単量体は、下記  
一般式 10 及び/又は化 11

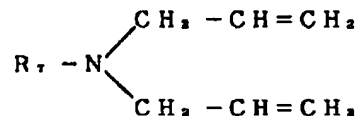
【0018】

【化10】



【0019】

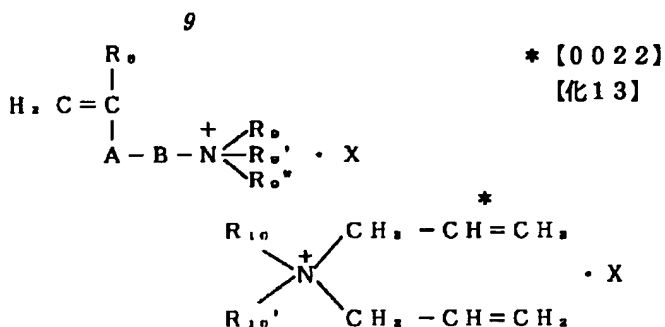
【化11】



【0020】単量体 (c) のアンモニウム基含有単量体  
が、下記一般式 12 及び/又は化 13

【0021】

【化12】



(式中 $R_0$ 、 $R_0'$ は水素又はメチル基を、 $R_0$ 、 $R_0'$ 、 $R_0''$ は水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基又はグリシジル基を、 $R_{10}$ 、 $R_{10}'$ 、 $R_{10}''$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基又はグリシジル基を、Aは $-CO-O-$ 又は $-CO-NH-$ を、Bは $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 又は $-CH_2CH(OH)CH_2-$ を、Xは塩を形成するアニオンを示す。)

【0023】で表わされる単量体(塩)からなる群から選ばれた1種類以上の単量体(塩)であり、例えば(メタ)アクリル酸アミノエチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸アミノプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸アミノネオペンチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸アミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル(アミド)、及びこれらの1級アミンを2級アミン、3級アミン、4級アンモニウム(塩)としたもの、ジアルキルアミンの2級アミンを3級アミン、4級アンモニウム(塩)としたものがあげられる。

【0024】好ましくは(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノネオペンチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノエチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノネオペンチルエステル(アミド)、及びこれらの4級アンモニウム(塩)、メチルジアリルアミン、ジメチルジアリルアンモニウム(塩)、メチルジアリルヒドロキシエチルアンモニウム(塩)、メチルジアリル-2,3-ジヒドロキシプロピルアンモニウム等があげられ、更に好ましくは、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルア

ミノプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルアミド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチル-2,3-ジヒドロキシプロピルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルプロピルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルグリシジルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチル-2,3-ジヒドロキシプロピルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルプロピルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルグリシジルアンモニウム(塩)、ジメチルジアリルアンモニウム(塩)があげられる。

【0025】また、単量体(c)は、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、メチル硫酸、エチル硫酸、酢酸、ギ酸、(メタ)アクリル酸、水酸化物等の塩であることが好ましい。特に好ましくは、塩酸、硫酸、メチル硫酸、エチル硫酸の塩である。

【0026】(5)他の単量体成分(d)

本発明共重合体は、上記(a)~(c)の基本成分以外に、種々の親水性共重合成分を含むことができる。親水性の単量体の例としては、ビニルピリジン、N-メチル

ビニルピリジニウム (塩)、N-エチルビニルピリジニウム (塩)、N-ヒドロキシエチルビニルピリジニウム (塩) などのビニルピリジン系単量体、アミノスチレン、N-メチルアミノスチレン、N, N-ジメチルアミノスチレン、トリメチルスチリルアンモニウム (塩) などのアミノスチレン系単量体、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、トリメチルスチリルメチルアンモニウム (塩) などのアミノアルキルスチレン系単量体、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体、(メタ) アクリロニトリル系単量体、(メタ) アクリル酸などのモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、無水メサコン酸などのジカルボン酸 (及び無水物) 系単量体の他、更に以下の例を提示できる。

【0027】ジカルボン酸モノエステル系単量体：マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノn-オクチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシル、マレイン酸モノドデシル、マレイン酸モノオクタデシル、マレイン酸モノオクタデセニル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノベンジル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノn-オクチル、フマル酸モノ2-エチルヘキシル、フマル酸モノドデシル、フマル酸モノオクタデシル、フマル酸モノオクタデセニル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノベンジル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノプロピル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノn-オクチル、イタコン酸モノ2-エチルヘキシル、イタコン酸モノオクタデシル、イタコン酸モノドデシル、イタコン酸モノシクロヘキシル、イタコン酸モノオクタデセニル、イタコン酸モノベンジル等。

【0028】スルホン酸系モノマー：スチレンスルホン酸、 $\alpha$ -メチルスチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ) アクリルアミド-N-メチルスルホン酸、(メタ) アクリルアミドフェニルプロパンスルホン酸、(メタ) アリルスルホン酸、(メタ) アクリル酸スルホエチル、(メタ) アクリル酸スルホプロピル、(メタ) アクリル酸スルホ2-ヒドロキシプロピル等。

【0029】硫酸エステル系単量体：(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル硫酸エステル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル硫酸エステル、(メタ) アクリル酸ポリオキシアルキレン硫酸エステル、硫酸 (メタ) アリルエステル、(メタ) アリルオキシポリオキシアルキレン硫酸エステル等。

【0030】アミド系単量体：(メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メト

キシメチル (メタ) アクリルアミド、N-エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-プロポキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等。

【0031】ヒドロキシアリル系単量体：(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸2, 3-ジヒドロキシプロピル、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、(メタ) アリルアルコール等。

【0032】ポリオキシアルキレン系単量体：ポリオキシアルキレン (メタ) アクリル酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン (メタ) アクリル酸エステル、ポリオキシアルキレンモノアルキル (メタ) アクリル酸エステル、ポリオキシアルキレンモノアルケニル (メタ) アクリル酸エステル、ポリオキシアルキレン (メタ) アリルエーテル、ポリオキシアルキレングリセリン (メタ) アリルエーテル等。

【0033】なお、ここでポリオキシアルキレンの原料であるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどが挙げられ、これらの群から選ばれる1種類以上の化合物が使用される。アルキレンオキシドの繰り返し単位は1~50であって、結合形式はランダム、交互、ブロックのいずれでもよい。また、アルキル基、アルケニル基の炭素原子数は1~4個である。

【0034】以上に挙げた単量体 (d) の中で、特にビニルピリジン、N-メチルビニルピリジニウム (塩)、N, N-ジメチルアミノスチレン、トリメチルスチリルアンモニウム (塩)、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、トリメチルスチリルメチルアンモニウム (塩)、酢酸ビニル、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノブチル、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ) アリルスルホン酸、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル硫酸エステル、硫酸 (メタ) アリルエステル、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミドが好ましく、更にこの中でN-メチルビニルピリジニウム (塩)、トリメチルスチリルアンモニウム (塩)、トリメチルスチリルアンモニウム (塩)、酢酸ビニル、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸、ビニルス

13

ルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドが好適である。

【0035】本単量体(d)は単独又は2種類以上の混合物であってもよく、また、単量体(d)は成分(c)(4)項参照)で挙げたものと同様な塩であってもよい。

#### 【0036】(6) 共重合体

以上の単量体から構成される本発明共重合体(乳化分散剤)は、重合反応終了後、単量体(c)(4)項参照)で挙げたような化合物で塩にしてもよく、重合前に塩にしてもよい。また、共重合体は重合中又は重合後に共重合体中の1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基を2級アミノ化、3級アミノ化、4級アンモニウム化してもよい。

【0037】連鎖移動剤(a)の量は、単量体(b)及び単量体(c)、又は単量体(b)、単量体(c)及び単量体(d)の合計重量に対し0.01~20重量%、好ましくは0.01~10重量%である。0.01重量%未満では共重合体の分子量が大となり過ぎ、また20重量%を超えると重合率の低下が見られ、0.01~20重量%の範囲外では良好な乳化分散剤は得られない。

【0038】単量体(b)の量は10~95重量%であり、単量体(c)の量は5~90重量%であり、単量体(d)の量は1~40重量%であり、好ましくは1~30重量%である。共重合体の平均分子量は、1,000~300,000、好ましくは5,000~100,000であり、上記範囲以外では良好な乳化分散剤は得られない。また、共重合体を構成する単量体は、ランダム、交互、ブロック、グラフトのうち、どの形式で結合してもよい。

#### 【0039】(7) 重合方法

本発明中の共重合体(乳化分散剤)においてその重合方法は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合法のいずれか、好ましくは前三者の方法である。重合用溶媒(媒体)としては、水及び有機溶剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、クロロメタン、クロロエタン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0040】重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クミルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、2,2'

14

-アゾビス(2-アミジノプロパン)-ヒドロクロライド、レドックス系開始剤(過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸アンモニウム-酸性亜硫酸ナトリウム他)などのラジカル供与剤を例示できる。

【0041】また乳化重合用の乳化剤としては、脂肪酸塩、ロジン酸塩、硫酸化脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホ脂肪酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホコハク酸モノエステル塩、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルスルホコハク酸モノエステル塩、ポリオキシアルキレンアリールエーテルスルホコハク酸モノエステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル塩、アルキル硫酸エステル塩、アルケニル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテルリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアリールエーテルリン酸エステル塩などのアニオン性界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンアリールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルケニルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエステル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、N,N-ジヒドロキシエチルアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンペンタエリスリトールアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンなどの非イオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、アルキルアンモニウム塩、アルキルアララルキルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルピコリニウム塩などのカチオン性界面活性剤、アミノ酸型、ペタイン型、スルホン酸型、硫酸エステル型、リン酸エステル型などの両性界面活性剤、カゼイン、β-ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリカルボン酸塩、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリ(メタ)アクリルアミド、スチレン-マレイン酸共重合体(又はその誘導体)、ポリアミド-エピクロヒドリン樹脂、アミン-エピクロヒドリン樹脂、(ポリ)アルキレンポリアミン-エピクロヒドリン樹脂、ポリ(ジアリルアミン)-エピクロヒドリン樹脂などの高分子型界面活性剤などが挙げ



られ、以上の界面活性剤は併用可能である。

【0042】共重合体の重合にあたっては、連鎖移動剤、単量体、重合開始剤（及び必要により界面活性剤）からなる混合物の総量が全体の5～90重量%、好ましくは20～80重量%、残部が媒体（水、有機溶剤）となるようにする。重合温度は40～200℃、好ましくは60～160℃である。

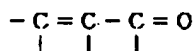
【0043】（8）ロジン系物質

ロジン系物質としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどのロジン及びこれらの水素添加物、不均化物、重合物、アルデヒド変性物、アルコール変性物、アミン変性物の中から選ばれた1種類以上のロジン

（e）と下記化14

【0044】

【化14】



【0045】で表される基を含有する酸性化合物（ジエノフィル）の付加化合物（f）が挙げられ、これらの群から選ばれる1種類以上の化合物であり、好ましくは、（e）の量が0～95重量%、（f）の量が5～100重量%の混合物である。

【0046】（9）ロジン系エマルジョンサイズ剤  
本発明の共重合体（乳化分散剤）を用いてロジン系エマルジョンサイズ剤を得る方法としては、有機溶剤を使用する方法と有機溶剤なしで転相乳化する方法とがあるが、後者の方が製造コスト面からは有利である。

【0047】前者の方法の例としては、先ずロジン系物質を有機溶剤に溶解し、必要に応じ少量の酸性化合物を含む水と共にホモジナイザーで乳化してエマルジョンを調製、次に減圧下にエマルジョン中の有機溶剤を留去した後、共重合体（乳化分散剤）を添加し、70℃以下で熱処理してエマルジョンサイズ剤を得る。この場合、共重合体はホモジナイズする以前に添加してもよい。

【0048】次に後者の転相乳化法の例としては、先ず、ロジン系物質を溶融温度で共重合体（乳化分散剤）と混合し、攪拌下で必要に応じ酸性化合物を含む水を添加して油中水型（W/O）エマルジョンサイズを形成させた後、更に水を滴下して転相させ、水中油型（O/W）型のエマルジョンサイズ剤を得る。この場合、ホモジナイザーを使用して転相させてもよい。また、共重合体の他に前記（7）項中乳化重合用乳化剤として挙げたような界面活性剤を併用することも可能である。

【0049】かくして得られた本発明のロジン系エマルジョンサイズ剤は、ロジン系物質が1～70重量%、本発明の共重合体（乳化分散剤）が0.2～30重量%、水が30～99重量%の組成物である。

【0050】

【作用】本発明の乳化分散剤（共重合体）を使用することによりロジン系物質のエマルジョン粒子は極めて微細

となり、分散安定性が非常に良好で、かつ低粘度で取り扱いの容易なサイズ剤が得られる。近年、合成高分子型乳化分散剤が幾つか提案されているが、これらと比較し、連鎖移動剤として2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを使用する本発明の乳化分散剤は上記諸点で優れている。また、本発明のロジン系エマルジョンサイズ剤は、硬水希釈時の分散安定性に優れ、抄紙工程において問題となる泡立ちが低く、酸性から弱アルカリ性にかけての広範囲のpH領域において従来のロジン系エマルジョンサイジングでは不可能であったような優れたサイズ効果の発現を可能とする。

【0051】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明の具体的な実施形態及び効果につき記述するが、本発明の技術的範囲は、これらの例示によって限定されるものではない。

【0052】重合例1

2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1重量部、アクリル酸エチル10重量部、アクリル酸sec-ブチル50重量部、メタクリル酸メチル35重量部、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド2重量部、メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド3重量部、2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルパレオニトリル）2重量部、イソプロピルアルコール80重量部、及びエチレングリコール20重量部を混合し、80℃で7時間攪拌後、水300重量部を添加し、溶剤を減圧下に留去後、25℃まで冷却した。得られた共重合体の平均分子量は25, 000であった。

【0053】比較重合例1-a

重合例1の2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1重量部をテルピノレン（1, 4（8）-p-メンタジエン）2重量部に替えて同様に重合させ、平均分子量25, 000の共重合体を得た。

【0054】比較重合例1-b

重合例1の2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1重量部をβ-チオプロピオン酸0.2重量部に替えて同様に重合させ、平均分子量25, 000の共重合体を得た。

【0055】以上の重合例1及び比較重合例1-a、1-bにて得られた3種類の共重合体は、単量体組成、重合方法、平均分子量などが同一で、連鎖移動剤のみが異なる乳化分散剤である。

【0056】重合例2

2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0.2重量部、スチレン35重量部、α-メチルスチレン30重量部、p-メチルスチレン5重量部、メタクリロイルアミノプロピルジメチル-2, 3-ジヒドロキシプロピルアンモニウムクロライド10重量部、アクリル酸ジメチルアミノプロピルアミド10重量部、メタクリロイル

オキシネオペンチルトリメチルアンモニウムクロライド 10重量部、ベンゾイルパーオキサイド1重量部、メチルエチルケトン10重量部、メチルイソブチルケトン60重量部を混合し、50℃で20時間攪拌後、水400重量部及び3.5%塩酸6.7重量部を添加し、溶剤を減圧下に留去後、25℃まで冷却した。得られた共重合体の平均分子量は85,000であった。

#### 【0057】比較重合例2-a

重合例2の2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0.2重量部をチオグリコール酸メチル0.04重量部に替えて同様に重合させ、平均分子量85,000の共重合体を得た。

#### 【0058】比較重合例2-b

重合例2の2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0.2重量部をβ-テルピネン0.1重量部とγ-テルピネン0.1重量部と2-メチル-1, 4-シクロヘキサジエン0.2重量部の混合物に替えて同様に重合し、平均分子量85,000の共重合体を得た。

【0059】以上の重合例2、比較重合例2-a、2-bで得られた3種類の共重合体は、単量体組成、重合方法、平均分子量などが同一で、連鎖移動剤のみが異なる乳化分散剤である。

#### 【0060】重合例3

2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン5重量部、ドデカンチオール0.5重量部、四臭化炭素0.5重量部、スチレン5重量部、メタクリル酸n-ブチル3重量部、アクリル酸ドデシル2重量部、メタクリロイルオキシエチルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロライド30重量部、アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド30重量部、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド30重量部、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド5重量部、ポリビニルアルコール(分子量10,000)1重量部、ポリアミンポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂(ジエチレントリアミン/アジピン酸/エピクロルヒドリン=10/10/1モル)10重量部、ポリアルキレンポリアミン-エピクロルヒドリン樹脂(ジエチレントリアミン/エピクロルヒドリン=2/1モル)10重量部、2, 2'-アソビス-(2-アミジノプロパン)-ヒドロクロライド10重量部、水400gを混合し、85℃で3時間攪拌後、25℃まで冷却した。得られた共重合体の平均分子量は12,000であった。

#### 【0061】比較重合例3-a

重合例3の2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン5重量部をドデカンチオール1重量部に替えて同様に重合させ、平均分子量12,000の共重合体を得た。

#### 【0062】比較重合例3-b

重合例3の2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン5重量部を四臭化炭素10重量部に替えて同様に重

合させ、平均分子量12,000の共重合体を得た。

【0063】以上の如くにして得られた重合例3、比較重合例3-a、3-bの3種類の共重合体は、単量体組成、重合方法、平均分子量などが同一で、連鎖移動剤のみが異なる分散剤である。

#### 【0064】重合例4

2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン10重量部、アクリル酸2-エチルヘキシル30重量部、メタクリル酸ジメチルアミノプロピルアミド70重量部、ベンゾイルパーオキサイド2重量部及び連鎖移動剤と単量体と触媒の合計濃度が60重量%となる量のトルエンを混合攪拌し、100℃で5時間加熱した。次いで共重合体4級化物水溶液の固形分が30重量%となる水及びメタクリル酸ジメチルアミノプロピルアミドに対して1モル当量のジメチル硫酸を添加し、40℃で4時間反応後、約100℃でトルエンと水と共沸させ脱溶媒した。得られた共重合体の平均分子量は6000であった。

#### 【0065】比較重合例4-a

重合例4の2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン10重量部をt-ドデシルメルカプタン2重量部に替えて同様に重合させ、平均分子量6000の共重合体を得た。

#### 【0066】重合例5

2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン20重量部、アクリル酸エチル30重量部、メタクリル酸シクロヘキシル5重量部、スチレン20重量部、アクリル酸ジメチルアミノエチル5重量部、メタクリル酸ジメチルアミノプロピルアミド5重量部、メチルジアリルアミン5重量部、ジメチルアミノスチレン10重量部、N-メチルピニルピリジニウムクロライド3重量部、アクリロニトリル10重量部、酢酸ビニル5重量部、メタクリル酸ヒドロキシエチル2重量部、アソビスイソブチロニトリル10重量部、ジメチルスルホキシド100重量部、ジメチルホルムアミド100重量部を混合し、95℃で6時間攪拌後、水400重量部及び3.5%塩酸19.1重量部を添加し、溶剤を減圧下に留去後、25℃まで冷却した。得られた共重合体の平均分子量は1,000であった。

#### 【0067】重合例6

2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0.01重量部、メタクリル酸tert-ブチル10重量部、アクリル酸メチル2重量部、メタクリル酸2-エチルヘキシル3重量部、メタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド25重量部、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド10重量部、メチルジアリル-2, 3-ジヒドロキシプロピルアンモニウムクロライド10重量部、アクリルアミド20重量部、メタクリル酸10重量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5重量部、マレイン酸5重量部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテ

ルスルホコハク酸モノエステルナトリウム（オキシエチレン単位10）1重量部、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（オキシエチレン単位20）5重量部、過硫酸アンモニウム0.2重量部、過酸化水素1重量部、イソプロピルアルコール30重量部、メタノール70重量部、水200重量部を混合し、75℃で6時間攪拌後、水300重量部及び98%硫酸2重量部を添加し、溶剤を減圧下に留去後、25℃まで冷却した。得られた共重合体の平均分子量は300,000であった。

【0068】参考例1（ロジン系物質の調製例1）

ホルムアルデヒド処理トール油ロジン93重量部を加熱溶解させた後、溶解物にフマル酸7重量部を加え、200℃で3時間攪拌して強化ロジンを得た。

【0069】参考例2（ロジン系物質の調製例2）

ガムロジン92重量部を加熱溶解させた後、溶解物に無水マレイン酸8重量部を加え、200℃で3時間攪拌して強化ロジンを得た。

【0070】参考例3（ロジン系物質の調製例3）

トール油ロジン94重量部を加熱溶解させた後、溶解物にグリセリン6重量部を加えて270℃で8時間攪拌後、200℃まで冷却し、さらに無水マレイン酸6重量部を加え、200℃で3時間攪拌して強化ロジンを得た。

【0071】分散例1

参考例1の強化ロジン190重量部を150℃に加熱、溶解させた後、攪拌下に重合例1の共重合体10重量部（固形分換算）を添加してW/O型のエマルジョンとし、95～100℃の熱水を徐々に加えてO/W型に転相させ、更に熱水を加えた後、25℃まで冷却した。得られたエマルジョン（サイズ剤）の固形分は50重量%であり、固形分中の共重合体含量は、5重量%であった。

【0072】比較分散例1-a

分散例1中の共重合体を比較重合例1-aの共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固形分中の共重合体含量5重量%のエマルジョン（対照サイズ剤）を得た。

【0073】比較分散例1-b

分散例1中の共重合体を比較重合例1-bの共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固形分中の共重合体含量5重量%のエマルジョン（対照サイズ剤）を得た。

【0074】比較分散例1-c

分散例1の中の共重合体をポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルスルホコハク酸モノエステルナトリウム塩（オキシエチレン単位15）に替えて、同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固形分中の乳化分散剤5重量%のエマルジョン（対照サイズ剤）を得た。

【0075】分散例2

参考例2の強化ロジン196重量部をトルエン200重量部中に溶解し、重合例2の共重合体4重量部（固形分換算）と水とを添加してホモジナイザーで乳化させた後、減圧下にトルエンを留去した。得られたエマルジョン（サイズ剤）の固形分含量は40重量%であり、固形分中の共重合体含量は、2重量%であった。

【0076】比較分散例2-a

分散例2中の共重合体を比較重合例2-aの共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量40重量%、固形分中の共重合体含量2重量%のエマルジョン（対照サイズ剤）を得た。

【0077】比較分散例2-b

分散例2中の共重合体を比較重合例2-bの共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量40重量%、固形分中の共重合体含量2重量%のエマルジョン（対照サイズ剤）を得た。

【0078】比較分散例2-c

分散例2中の共重合体をポリアルキレンポリアミン-エビクロロヒドリン樹脂（ジエチレントリアミン/エビクロロヒドリン=2/1モル）に替えて、同様に強化ロジンを分散させたが、直後にロジン系物質が分離しエマルジョン（対照サイズ剤）は得られなかった。

【0079】分散例3

参考例3の強化ロジン184重量部を150℃に加熱、溶解させた後、重合例3の共重合体16重量部（固形分換算）を添加してW/O型のエマルジョンとし、95～100℃の熱水を徐々に加えてO/W型に転相させ、更に熱水を加えた後、25℃まで冷却した。得られたエマルジョン（サイズ剤）の固形分含量は50重量%であり、固形分中の共重合体含量は8重量%であった。

【0080】比較分散例3-a

分散例3の中の共重合体を比較重合例3-aの共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固形分中の共重合体含量8重量%のエマルジョン（対照サイズ剤）を得た。

【0081】比較分散例3-b

分散例3中の共重合体を比較重合例3-bの共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固形分中の共重合体含量8重量%のエマルジョン（対照サイズ剤）を得た。

【0082】比較分散例3-c

分散例3中の共重合体をポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩（オキシエチレン単位9）に替えて、同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固形分中の界面活性剤含量8重量%のエマルジョン（対照サイズ剤）を得た。

【0083】分散例4

分散例1中の共重合体を重合例4の共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固

形分中の共重合体含量5重量%のエマルジョン（サイズ剤）を得た。

【0084】比較分散例4-a

分散例1中の共重合体を比較重合例4-aの共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固形分中の共重合体含量5重量%のエマルジョン（対照サイズ剤）を得た。

【0085】分散例5

分散例1中の共重合体を重合例5の共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固形分中の共重合体含量5重量%のエマルジョン（サイズ剤）を得た。

\* 【0086】分散例6

分散例1中の共重合体を重合例6の共重合体に替えて同様に強化ロジンを分散させ、固形分含量50重量%、固形分中の共重合体含量5重量%のエマルジョン（サイズ剤）を得た。

【0087】以上の各分散例及び比較分散例により得られたサイズ剤及び対照サイズ剤の粒子径、粘度、機械的安定性、貯蔵安定性及び硬水希釈安定性を表1に、発泡性試験及びサイズ性能試験の結果を表2に夫々一括して示す。なお、各特性の測定法は下記の通りである。

【0088】

\* 【表1】

試料	物性	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	粘度 ( $\text{cP}$ )	機械的 安定性 (%)	貯蔵 安定性 (%)	硬水希釈 安定性
分散例1		0.25	20	$\leq 0.08$	$\leq 0.07$	○
比較分散例1-a		0.73	460	8	15	×
比較分散例1-b		0.90	205	11	28	×
比較分散例1-c		0.40	101	0.7	0.8	×
分散例2		0.27	35	$\leq 0.09$	$\leq 0.08$	○
比較分散例2-a		0.81	180	20	20	×
比較分散例2-b		1.24	169	40	33	×
比較分散例2-c		測定不能	—	—	分離	—
分散例3		0.26	15	$\leq 0.09$	$\leq 0.07$	○
比較分散例3-a		2.91	120	83	60	×
比較分散例3-b		1.55	230	57	51	×
比較分散例3-c		0.39	114	0.66	0.59	×
分散例4		0.25	21	$\leq 0.08$	$\leq 0.07$	○
比較分散例4-a		0.44	70	8	16	×
分散例5		0.27	22	$\leq 0.10$	$\leq 0.08$	○
分散例6		0.30	38	$\leq 0.10$	$\leq 0.10$	○

【0089】(1) 粒子径：動的光散乱光電分光光度計 40℃

(DLS)

(2) 粘度：B型粘度計（60rpm、25℃）

(3) 機械的安定性：マーロン式安定性試験機（荷重5kg、1000rpm×10min、200メッシュオン）

(4) 貯蔵安定性：30日後の凝集物量を測定（40

(5) 硬水希釈安定性：硬度200°DHの硬水にエマルジョンを1滴入れたときの状態（25℃） 分散

○、凝集×

【0090】

【表2】

試料	物性	発泡性試験 (ml)		ステキヒトサイズ度 (秒)	
		直後	5分後	サイズ剤量 0.15%	サイズ剤量 0.3%
分散例1		5	0	24.5	34.0
比較分散例1-a		41	10	2.7	11.0
比較分散例1-b		36	11	3.0	11.6
比較分散例1-c		100	79	1.5	5.0
分散例2		9	0	30.1	35.0
比較分散例2-a		39	20	4.5	12.4
比較分散例2-b		36	12	5.0	13.4
比較分散例2-c		—	—	—	—
分散例3		13	1	23.9	33.9
比較分散例3-a		61	24	1.9	8.6
比較分散例3-b		59	20	1.9	8.7
比較分散例3-c		100	85	0.8	3.9
分散例4		6	0	26.9	34.1
比較分散例4-a		59	21	2.3	8.9
分散例5		10	0	21.5	32.8
分散例6		28	1	18.7	30.7

## 【0091】(1) 発泡性試験

## (イ) 合成硬水の調製

8%硫酸アルミニウム水溶液0.24gにイオン交換水1,000gを加え、硫酸でpH4.5に調整した後、硫酸ナトリウムを用いて電気伝導度1,000 $\mu\Omega$ に調整した。

## (ロ) 試験法

上記合成硬水にて被検サイズ剤を5% (サイズ剤固形分換算) に希釈し、これを200ml共栓付シリンダーに100ml入れて10回強く振り、直後と5分放置後の泡の量 (ml) を測定した。

## 【0092】(2) サイズ性能試験

2.4%パルプスラリー (N剤:L剤=1:1) にクレー10% (対パルプ) を加え、攪拌下に被検サイズ剤を添加後、硫酸バン士2% (対パルプ) を添加し、NaO

HによってpH7.5に調整して抄紙した。これを20℃、60%の恒温恒湿状態で24時間放置後、JIS規定の方法によりステキヒトサイズ度を測定した。

## 【0093】

【発明の効果】以上説明し、かつ実証した如く、本発明は、ロジン系物質を乳化分散させたときの分散状態が極めて微細かつ優れた分散安定性を示し、しかも分散液が低粘度で取り扱い易く、加えて硬水希釈時の分散安定性に優れるのみでなく、抄紙工程における泡立ちが低く、酸性から弱アルカリ性にかけての広範囲のpH領域において従来のロジン系エマルジョンサイジングに卓越するサイズ効果を発現しうる新規なロジン系エマルジョンサイズ剤用乳化分散剤及びサイズ剤を提供しえたことにより製紙工程の改善に貢献しうる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年1月22日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0004】また近年、環境保護面から抄紙系の白水のクロード化や木材資源の有効利用の見地から、古紙のリサイクル化を進める必要性が高まってきているが、古紙中には炭酸カルシウムが含まれるため、サイジング時に多量の硫酸パン土を必要とし、この結果白水の硬度上昇を招きサイズ効果の低下を引き起こすという問題がある。硫酸パン土の添加量を減らし、より高pH領域（中性～弱アルカリ性）にて抄紙を行う目的で、カチオン系の合成高分子型乳化分散剤（特開昭63-120198号他）が提案されている。しかしこれらは乳化力、分散力が不十分であり、得られたロジン系エマルジョンの粒子が粗く、貯蔵等に問題があり、実質上エマルジョンサイズ剤として使用することは不可能である。更にサイズ効果が低く、特に中性～弱アルカリ性領域ではほとんど効果がないため、カチオン系によるメリットが全く発揮されていない。またアニオン性ロジン系エマルジョンにカチオン性物質を混合しカチオン性エマルジョン（サイズ剤）に変換する方法等（特開平2-293492号、同平3-893号他）も提案されているが、最初にアニオン系乳化分散剤にてアニオン性エマルジョンを製造し、次にカチオン系分散剤、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等を添加してカチオン性ロジンエマルジョンを得るという二段階の製造となるため、カチオン系乳化分散剤で直接カチオン性ロジンエマルジョンを製造する方法と比較して工程が長く、煩雑となりしかも2種類以上の添加剤（乳化分散剤）を必要とすることからコストアップは避けられず、その上エマルジョン粒子が粗いため安定性が悪くサイズ効果も不十分である。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】追加

## 【補正内容】

【0007】（2）連鎖移動剤（a）

本発明における連鎖移動剤（a）である2，4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンをビニルエステル系単量体を重合する際の連鎖移動剤として使用することにより（共）重合体の分子量制御が可能であることは公知である（特公昭56-45490号、特開昭58-217511及び同昭59-81322号）。しかるに研究の結果、上記化合物（a）を共重合体（乳化分散剤）の分子量制御に使用することにより、チオール、ハロゲン化炭素、ハロゲン化炭化水素、アミン、ニトロ化合物、ア

ルコール、スルフィド、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド等、他の連鎖移動剤を使用した場合と比較して、該共重合体を用いてロジン系物質を乳化、分散させた場合、分散体粒子の極めて微細なエマルジョン製造が可能となり、分散安定性が非常に良好で、経時的な沈降物や凝集物の殆どない優れたエマルジョンサイズ剤を創製できることが見出された。かくして得られたエマルジョンは、粘度が低いため取扱いが容易であると共に、硬水希釈時の分散安定性に優れ、抄紙工程における発泡性が低く、かつ酸性から弱アルカリ性にかけての広範囲のpH領域において有効であるなど、従来のサイズ剤にない卓越したサイズ効果をもつロジン系エマルジョンサイズ剤である。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0009】本発明中の共重合体（乳化分散剤）の合成に際しては、（a）以外の連鎖移動剤を併用することも可能である。（a）以外の連鎖移動剤として、例えば、メタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、オクタンチオール、ドデカンチオール、ベンゼンチオール、トルエンチオール、 $\alpha$ -ナフタレンチオール、 $\beta$ -ナフタレンチオール、メルカプトメタノール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、チオグリコール酸又はこのメチル、エチル、プロピル、ブチル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、ベンジル、メトキシエチル、メトキシブチルエステル、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸又はこのメチル、エチル、プロピル、ブチル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、ベンジル、メトキシエチル、メトキシブチルエステル、トリメチロールプロパントリス-（ $\beta$ -メルカプトプロピオネート）などのメルカプトタン類、四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭素類、プロモトリクロロエタン、プロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、 $N$ ， $N$ -ジメチルアニリン、 $N$ ， $N$ -ジエチルアニリンなどのアミン類、 $m$ -ジニトロベンゼンなどのニトロ化合物、 $sec$ -ブチルアルコールなどのアルコール類、アルデヒド類、スルフィド類、スルホキシド類、スルホン類その他、次亜リン酸塩、クメン、アントラセン、アリル化合物、ジイソブチレン、テルピノレン、 $\beta$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、1，4-シクロヘキサジエン、2-メチル-1，4-シクロヘキサジエンなどを挙げることができる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】追加

【補正内容】

【0024】好ましくは(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノネオペンチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノエチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノネオペンチルエステル(アミド)、及びこれらの4級アンモニウム(塩)、メチルジアリルアミン、ジメチルジアリルアンモニウム(塩)、メチルジアリルヒドロキシエチルアンモニウム(塩)、メチルジアリル-2, 3-ジヒドロキシプロピルアンモニウム等があげられ、更に好ましくは、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルアミド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチル-2, 3-ジヒドロキシプロピルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルプロピルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルグリシジルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチル-2, 3-ジヒドロキシプロピルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルプロピルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルグリシジルアンモニウム(塩)、ジメチルジアリルアンモニウム(塩)があげられる。尚、ここで(メタ)アクリルはアクリル及び/又はメタクリルを、(メタ)アクリロイルはアクリロイル及び/又はメタアクリロイルを、エステル(アミド)はエステル化合物及び/又はアミド化合物を意味する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】削除

【補正内容】

【0026】(5)他の単量体成分(d)

本発明共重合体は、上記(a)～(c)の基本成分以外に、種々の親水性共重合成分を含むことができる。親水性の単量体の例としては、ビニルピリジン、N-メチルビニルピリジニウム(塩)、N-エチルビニルピリジニウム(塩)、N-ヒドロキシエチルビニルピリジニウム(塩)などのビニルピリジン系単量体、アミノスチレン、N-メチルアミノスチレン、N、N-ジメチルアミノスチレン、トリメチルスチリルアンモニウム(塩)などのアミノスチレン系単量体、N、N-ジメチルアミノメチルスチレン、トリメチルスチリルメチルアンモニウム(塩)などのアミノアルキルスチレン系単量体、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体、(メタ)アクリロニトリル系単量体、(メタ)アクリル酸などのモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸などのジカルボン酸(及び無水物)系単量体の他、更に以下の例を提示できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】削除

【補正内容】

【0038】単量体(b)の量は10～95重量%であり、単量体(c)の量は5～90重量%であり、単量体(d)の量は1～40重量%である。共重合体の平均分子量は、1,000～300,000、好ましくは5,000～100,000であり、上記範囲以外では良好な乳化分散剤は得られない。また、共重合体を構成する単量体は、ランダム、交互、ブロック、グラフトのうち、どの形式で結合してもよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】比較重合例1-b

重合例1の2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1重量部をβ-メルカプトプロピオン酸0.2重量部に替えて同様に重合させ、平均分子量25,000の共重合体を得た。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】重合例3

2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン5重量部、ドデカンチオール0.5重量部、四臭化炭素0.5重量部、スチレン5重量部、メタクリル酸n-ブチル3重量部、アクリル酸ドデシル2重量部、メタクリロイルオキシエチルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロライド30重量部、アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド30重量部、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド30重量部、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド5重量部、ポリビニルアルコール(分子量10,000)1重量部、ポリアミンポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂(ジエチレントリアミン/アジピン酸/エピクロルヒドリン=10/10/1モル)10重量部、ポリアルキレンポリアミン-エピクロルヒドリン樹脂(ジエチレントリアミン/エピクロルヒドリン=2/1モル)10重量部、2, 2'-アソビス-(2-アミノプロパン)-ヒドロクロライ\*

\*ド10重量部、水400重量部を混合し、85℃で3時間攪拌後、25℃まで冷却した。得られた共重合体の平均分子量は12,000であった。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正内容】

【0092】(2)サイズ性能試験

2. 4%バルブスラリー(N剤:L剤=1:1)にクレ-10%(対バルブ)を加え、攪拌下に被検サイズ剤を添加後、硫酸バン土0.2%(対バルブ)を添加し、NaOHによってpH7.5に調整して抄紙した。これを20℃、60%の恒温恒湿状態で24時間放置後、JIS規定の方法によりステキトサイズ度を測定した。

【手続補正書】

【提出日】平成4年5月29日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】(2)連鎖移動剤(a)

本発明における連鎖移動剤(a)である2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンをビニルエステル系単量体を重合する際の連鎖移動剤として使用することにより(共)重合体の分子量制御が可能であることは公知である(特公昭56-45490号、特開昭58-217511及び同昭59-81322号)。しかるに研究の結果、上記化合物(a)を共重合体(乳化分散剤)の分子量制御に使用することにより、チオール、ハロゲン化炭素、ハロゲン化炭化水素、アミン、ニトロ化合物、アルコール、スルフィド、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド等、他の連鎖移動剤を使用した場合と比較して、該共重合体を用いてロジン系物質を乳化、分散させた場合、分散体粒子の極めて微細なエマルジョン製造が可能となり、分散安定性が非常に良好で、経時的な沈降物や凝集物の殆どない優れたエマルジョンサイズ剤を創製できることが見出された。かくして得られたエマルジョンは、粘度が低いため取扱いが容易であると共に、硬水希釈時の分散安定性に優れ、抄紙工程における発泡性が低く、かつ酸性から弱アルカリ性にかけての広範囲のpH領域において有効であるなど、従来のサイズ剤にない卓越したサイズ効果をもつロジン系エマルジョンサイズ剤である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】好ましくは(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノネオペンチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミノエチルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミノプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル(アミド)、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミノネオペンチルエステル(アミド)、及びこれらの4級アンモニウム(塩)、メチルジアリルアミン、ジメチルジアリルアンモニウム(塩)、メチルジアリルヒドロキシエチルアンモニウム(塩)、メチルジアリル-2, 3-ジヒドロキシプロピルアンモニウム等があげられ、更に好ましくは、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルエステル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルアミド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチル-2, 3-ジヒドロキシプロピルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム(塩)、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルプロピルアンモニウム(塩)、



(メタ) アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム (塩)、(メタ) アクリロイルオキシエチルジメチルグリシジルアンモニウム (塩)、(メタ) アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム (塩)、(メタ) アクリロイルアミノプロピルジメチル-2, 3-ジヒドロキシプロピルアンモニウム (塩)、(メタ) アクリロイルアミノ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム (塩)、(メタ) アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム (塩)、(メタ) アクリロイルアミノプロピルジメチルグリシジルアンモニウム (塩)、ジメチルジアリルアンモニウム (塩) があげられる。尚、ここで(メタ) アクリルはアクリル及び/又はメタクリルを、(メタ) アクリロイルはアクリロイル及び/又はメタアクリロイルを、エステル(アミド) はエステル化合物及び/又はアミド化合物を意味する。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】(5) 他の単量体成分(d)

本発明共重合体は、上記(a)～(c)の基本成分以外に、種々の親水性共重合成分を含むことができる。親水性の単量体の例としては、ビニルピリジン、N-メチルビニルピリジニウム (塩)、N-エチルビニルピリジニ

ウム (塩)、N-ヒドロキシエチルビニルピリジニウム (塩) などのビニルピリジン系単量体、アミノスチレン、N-メチルアミノスチレン、N, N-ジメチルアミノスチレン、トリメチルスチリルアンモニウム (塩) などのアミノスチレン系単量体、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、トリメチルスチリルメチルアンモニウム (塩) などのアミノアルキルスチレン系単量体、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体、(メタ) アクリロニトリル系単量体、(メタ) アクリル酸などのモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸などのジカルボン酸(及び無水物)系単量体の他、更に以下の例を提示できる。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】単量体(b)の量は10～95重量%であり、単量体(c)の量は5～90重量%であり、単量体(d)の量は1～40重量%である。共重合体の平均分子量は、1,000～300,000、好ましくは5,000～100,000であり、上記範囲以外では良好な乳化分散剤は得られない。また、共重合体を構成する単量体は、ランダム、交互、ブロック、グラフトのうち、どの形式で結合してもよい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/08	L E H	9166-4 J		
33/04	L J G	7242-4 J		
D 2 1 H 17/62				
17/37				